

CLIPPEDIMAGE= JP401257017A

PAT-NO: JP401257017A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 01257017 A

TITLE: MANUFACTURE OF MOLDED MATTER OF HIGH-CONDUCTIVITY
ORGANIC POLYMER

PUBN-DATE: October 13, 1989

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

MIYATA, SEIZO

MACHIDA, SHIGERU

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

MIYATA SEIZO

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP63085706

APPL-DATE: April 7, 1988

INT-CL (IPC): B29C043/00;C08K003/00 ;C08K005/00 ;C08L065/00

US-CL-CURRENT: 264/104

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a molded matter of high-strength and high-conductivity organic polymer by a method wherein at the time of molding of high-conductivity organic polymer powder obtained through chemical oxidation polymerization, polymer powder under a state where solvent is contained is molded.

CONSTITUTION: At the time of molding of high-conductivity organic polymer powder obtained through chemical oxidation polymerization, polymer powder under a state where solvent is contained is molded. Polymer particles which are not dried are swollen with a solvent though it is a little;

when the same is compressed, intertwining is generated among molecular chain of a polymer, the polymer particles are joined to each other and a high-strength molded body is obtained. When the same, for example, is compressed in a thin and filmy state, a high-conductivity organic polymer film which is strong and rich in flexibility is obtained. The high-conductivity organic polymer to be used is of a conjugated polymer to be obtained through oxidation polymerization of an aromatic monomer within a reactive medium containing an oxidizing agent. When molding is performed by adding a 0.01~50% reinforcing agent at wt. percent to the polymer powder, mechanical characteristics of a molded body is made far preferable. A glass fiber, a carbon fiber, a fiber of cellulose, metal and whisker of ceramics are available as reinforcing agent.

COPYRIGHT: (C)1989, JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平1-257017

⑪ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成1年(1989)10月13日

B 29 C 43/00
// C 08 K 3/00
C 08 L 65/00

7639-4F

LNY

8215-4J 審査請求 未請求 請求項の数 5 (全4頁)

⑭ 発明の名称 高導電性有機重合体成形物の製造方法

⑯ 特 願 昭63-85706

⑰ 出 願 昭63(1988)4月7日

⑱ 発 明 者 宮 田 清 蔵 東京都保谷市下保谷3丁目18番26号
⑲ 発 明 者 町 田 繁 東京都東村山市久米川町4-25-8
⑳ 出 願 人 宮 田 清 蔵 東京都保谷市下保谷3丁目18番26号
㉑ 代 理 人 弁理士 古 谷 馨

明 細 書

1. 発明の名称

高導電性有機重合体成形物の製造方法

2. 特許請求の範囲

- 1 化学酸化重合によって得た高導電性有機重合体粉末を成形するに際し、溶媒を含んだ状態の重合体粉末を成形することを特徴とする高導電性有機重合体成形物の製造方法。
- 2 重合体粉末に補強剤を添加せしめたものを成形する請求項1記載の高導電性有機重合体成形物の製造方法。
- 3 成形が圧縮成形である請求項1又は2記載の高導電性有機重合体成形物の製造方法。
- 4 請求項1、2又は3で得られた高導電性有機重合体の成形物を次いで乾燥せしめることを特徴とする高導電性有機重合体成形物の製造方法。
- 5 請求項1、2、3又は4の製造方法により得られるフィルム状の高導電性有機重合体成形物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は高導電性有機重合体成形物の製造方法に関するものである。

〔従来の技術とその課題〕

高導電性有機重合体の製造方法としては、電解酸化重合法と化学酸化重合法が知られている。電解酸化重合法は適当な溶媒に支持電解質と重合しようとするモノマーを溶解し、挿入した電極間に定電圧を印加して陽極板上に導電性有機重合体を生成させるものである。こうして得られる重合体は各々の使用するモノマーの種類によって、さらに、最適な溶媒、電解質、酸化ポテンシャル値、電流値を選択することにより数十～数千S/cmの高い導電率を有する重合体を得ることが可能である。しかも電極板上で重合が起こるために重合体がフィルム状で得られるという利点がある。しかし、電解酸化重合法は製造費用が高く大量生産性に劣り、また、電極から出る電気力線に歪があるために大面積のフィ

ルムを均一につくることが困難であるという欠点を持つ。

一方、化学酸化重合法は酸化剤を使用してモノマーを酸化し重合する方法である。この方法は電解酸化重合法に比べ、安価で大量生産可能であるが、重合体が粉末で得られ、しかもその重合体は一般に不溶不融であるために成形性が悪いという欠点をもつ。この重合体粉末を圧縮して成形する方法が検討されてきたが、脆いものしか得られず実用に供することはできなかった。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは、化学酸化重合法により得た高導電性有機重合体粉末を機械的強度に優れた成形体に加工するべく鋭意研究を行った結果、重合体粉末が乾燥しておらず、溶媒を含んだ状態で成形すれば高強度の高導電性有機重合体成形物が得られることを見出した。さらに鋭意研究を重ねた結果、溶媒を含んだ重合体粉末に補強剤を添加したものを用いれば、一層高強度の成

出したのである。たとえば、薄くフィルム状に圧縮すれば、丈夫で柔軟性に富む高導電性有機重合体フィルムが得られる。

本発明において用いられる高導電性有機重合体は、芳香族モノマーを酸化剤を含有する反応媒体中で酸化重合することによって得られる共役系重合体である。好ましくは、異原子として窒素、酸素あるいは硫黄を含有する5員あるいは6員の芳香環から成る化合物をモノマーとする重合体である。このようなモノマーの例としてはピロール、フラン、チオフェン、アニリン、ベンジジン及びこれらの誘導体や塩が挙げられるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。さらに、酸化剤、溶媒の種類、酸化剤の濃度を選定し、酸化剤に対応する還元体を添加するなどして、酸化ポテンシャル値を電解重合の際の最適な酸化電位に合わせて、上記のような異原子を含む芳香族モノマーを重合して得た導電性有機重合体を用いれば、導電率が高く、かつ加工性も良好でより好ましい。

形体を得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は化学酸化重合によって得た高導電性有機重合体粉末を成形するに際し、溶媒を含んだ状態の重合体粉末を成形することの特徴とする高導電性有機重合体成形物の製造方法を提供するものである。

従来、化学酸化重合法による高導電性有機重合体を成形するには、洗浄後、十分に乾燥させた粉末を圧縮する方法がとられてきた。一般に高導電性有機重合体は分子鎖が剛直で、その重合体粉末の粒子は非常に硬いものである。そのため、圧縮成形しても個々の重合体粒子を繋ぐことができず、その成形体は脆いものになってしまう。本発明者らは、鋭意研究の結果、このような高導電性有機重合体であっても、乾燥させていない重合体粒子はわずかではあるが溶媒で膨潤しており、この状態で圧縮すると重合体の分子鎖にからみ合いが生じ、これが重合体粒子を繋ぎ、高強度の成形体を得られることを見

重合反応終了後、先ず重合体粉末を分離し、洗浄する。洗浄に用いる溶媒は重合反応時の溶媒と同じものでも、未反応のモノマーや酸化剤といった不純物を溶かすものであれば異なったものであってもよく、水、水混和性有機溶媒、水非混和性有機溶媒の1種あるいは2種以上の混合溶媒を用いることができる。

洗浄終了後、重合体粉末の溶媒含有量が重量百分率で0.1～50%、好ましくは0.5～10%になるように余分な溶媒を除く。

この重合体の成形法は、特に限定されないが圧縮して成形する方法が好ましい。

重合体粉末に10～10万kg/cm²の圧力を数秒から数時間加えて、圧縮成形し、目的の高導電性有機重合体成形物を得ることができる。

成形時の温度は、重合体粉末が含んでいる溶媒の融点より高く沸点より低い温度であればよい。

重合体粉末に補強剤を重量百分率で0.01～50%添加して成形すれば、成形体の機械的特性を

さらに好ましいものにすることができる。補強剤の例としては、ガラス繊維、炭素繊維、セルロースなどの繊維類；金属やセラミックスのウイスキー類；ガラスフレーク、マイカ、各種の金属箔などの板状類；ポリビニルアルコール、ゴム、合成樹脂、糊などのバインダーが挙げられるが、必ずしもこれらに限定されるわけではない。

成形後、必要ならば成形物の乾燥を行う。

完全に乾燥させるためには、加熱して真空乾燥するのが好ましい。

〔発明の効果〕

本発明によれば、化学酸化重合により得られた高導電性有機重合体粉末を容易に成形することが可能であり、このようにして製造された高導電性有機重合体成形物は、電池、電極、導電フィルム、プリント基板の導電面、軽量電線、電磁シールド材料、発熱体、帯電防止材料等への利用ができる。

〔実施例〕

圧縮成形は室温で行った。最後に50℃で24時間真空乾燥し、目的のポリピロールフィルムを得た。このフィルムの弾性率は3500kg/cm²、引張強度は50kg/cm²で、多少手で曲げて折れない位の強度を持っていた。又、電導度は200S/cm（四端子法）であった。

比較例 1

実施例 1 において、ポリピロール粉末を洗浄後、真空乾燥してから圧縮成形した以外は、実施例 1 と全く同様にしてポリピロールフィルムを得た。このフィルムの弾性率は2700kg/cm²、引張強度は2kg/cm²で、非常に脆いフィルムしか得られなかった。又、電導度は180S/cm（四端子法）であった。

実施例 2

導電性有機重合体として化学酸化重合によるポリチオフェンを使用した。このポリチオフェンは蒸留水を溶媒とし、酸化剤に塩化モリブデン(V)を加え、これにチオフェンを加え重合したものである。塩化モリブデン(V)、チオ

以下に実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

実施例 1

高導電性有機重合体として酸化ポテンシャル値を制御して化学酸化重合したポリピロールを使用した。このポリピロールは、メタノール溶媒に酸化剤として塩化鉄(III)、その還元体として塩化鉄(II)を加えて酸化ポテンシャルを500mV(vs SCE)に制御して、これにピロールを加えて重合したものである。塩化鉄(III)、塩化鉄(II)、ピロールの濃度はそれぞれ3.5, 0.105, 0.35 モル/l；重合温度は-20℃、重合時間は1時間であった。

このポリピロール粉末を蒸留水で洗浄した後、濾過してフィルターの上にポリピロール粉末の層を形成した。この水を含んだポリピロール粉末層をフィルターごと10kg/cm²の圧力で圧縮した後、フィルターを取り除いた。次いで300kg/cm²の圧力で10分間圧縮してフィルム状に成形した。

フェンの濃度はそれぞれ2.0, 0.5モル/l、重合温度は20℃、重合時間は8時間であった。

ポリピロール粉末のかわりに上記のポリチオフェンを用いた以外は実施例 1 と全く同様にしてポリチオフェンフィルムを得た。このポリチオフェンフィルムの弾性率は2800kg/cm²、引張強度は40kg/cm²で、柔軟性のあるフィルムが得られた。電導度は15S/cm（四端子法）であった。

比較例 2

実施例 2 において比較例 1 と同様に、ポリチオフェン粉末を洗浄後、先に真空乾燥してから圧縮成形した以外は実施例 2 と全く同様にしてポリチオフェンフィルムを得た。このフィルムの弾性率は2500kg/cm²、引張強度は1.7kg/cm²で、非常に脆いフィルムしか得られなかった。

実施例 3

実施例 1 において、水を含んだポリピロールに重量百分率で1%の炭素繊維（ポリアクリロニトリル系、直径7μm、長さ3mm、チョップ

ストランド)を添加した以外は、実施例1と全く同様にしてポリビロールフィルムを得た。このフィルムの弾性率は 5000kg/cm^2 、引張強度は 300kg/cm^2 で、非常に丈夫なフィルムが得られた。電導度は 260S/cm (四端子法)を示した。

実施例 4

実施例1において、水を含んだポリビロールに重合百分率で1%のポリビニルアルコールを添加した以外は、実施例1と全く同様にしてポリビロールフィルムを得た。このフィルムの弾性率は 4800kg/cm^2 、引張強度は 280kg/cm^2 で、非常に丈夫なフィルムが得られた。電導度は 190S/cm (四端子法)を示した。

出願人代理人 古 谷 肇